

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-084708

(43)Date of publication of application : 25.03.1994

(51)Int.Cl.

H01G 9/02

H01G 9/02

H01G 13/00

(21)Application number : 04-263263

(71)Applicant : NICHICON CORP

(22)Date of filing : 03.09.1992

(72)Inventor : MOCHIZUKI TAKASHI

(54) MANUFACTURE OF SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the productively of a solid electrolytic capacitor and remarkably improve the leakage current characteristic of the capacitor by improving the technique for impregnating an anode for capacitor with a conductive high polymer compound as the electrolyte of the capacitor.

CONSTITUTION: In the title method for manufacturing a solid electrolyte capacitor using a conductive high polymer compound as a solid electrolyte, a mixture of lead dioxide and manganese dioxide is formed on an electrode before producing the conductive high polymer compound on an anode for capacitor by chemical or electrolytic polymerization. In addition, the method uses a means which produces the mixture of lead dioxide and manganese dioxide on the anode for capacitor by dipping the anode in a mixed solution of lead acetate and permanganate as the means for producing the mixture of lead dioxide and manganese dioxide on the anode.

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-84708

(43)公開日 平成6年(1994)3月25日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 G 9/02	3 3 1	7924-5E		
	3 2 1	7924-5E		
13/00	3 7 1 E	9174-5E		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 4 頁)

(21)出願番号	特願平4-263263	(71)出願人	000004606 ニチコン株式会社 京都府京都市中京区御池通烏丸東入一筋目 仲保利町191番地の4 上原ビル3階
(22)出願日	平成4年(1992)9月3日	(72)発明者	望月 隆 京都市中京区御池通烏丸東入一筋目仲保利 町191番地の4 上原ビル3階 ニチコン 株式会社内

(54)【発明の名称】 固体電解コンデンサの製造方法

(57)【要約】

【目的】 固体電解コンデンサの電解質として導電性高分子を含浸させる手法を改善することにより、生産性の向上と漏れ電流特性の大幅な改善を図る。

【構成】 導電性高分子化合物を固体電解質とする固体電解コンデンサの製造方法において、導電性高分子を化学重合もしくは電解重合によりコンデンサ用陽極電極上に生成させる前処理として、該電極上に二酸化鉛と二酸化マンガンの混合物を生成させることを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法であり、またコンデンサ用電極上に二酸化鉛と二酸化マンガンの混合物を生成させる手段として、酢酸鉛と過マンガン酸塩の混合溶液中に該電極を浸漬処理し、化学的な酸化還元反応により生成させることを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性高分子化合物を固体電解質とする固体電解コンデンサの製造方法において、導電性高分子を化学重合もしくは電解重合によりコンデンサ用陽極電極上に生成させる前処理として、該電極上に二酸化鉛と二酸化マンガンの混合物を生成させることを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項2】 コンデンサ用電極上に二酸化鉛と二酸化マンガンの混合物を生成させる手段として、酢酸鉛と過マンガン酸塩の混合溶液中に該電極を浸漬処理し、化学的酸化還元反応により生成させることを特徴とする請求項1の固体電解コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は固体電解コンデンサの製造方法、とりわけ固体電解質の含浸方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】表面に陽極酸化皮膜を有する弁作用金属からなる陽極体電極と該電極に対向して構成された陰極用電極との間に固体電解質を介在させてなる従来の固体電解コンデンサには二酸化マンガンが用いられてきた。しかしながら、この方法は二酸化マンガンを経極上に形成させる際に、一般陽極体電極を硝酸マンガン溶液に浸漬させた後、加熱分解を行うため、陽極酸化皮膜が損傷を受けること、加えて二酸化マンガンによる修復性が乏しいという欠点があった。

【0003】これらの欠点を補う方法としてTCNQ錯体などの有機半導体を固体電解質として用いた固体電解コンデンサが出現している。この含浸方法に関する代表的な例として特開昭57-173928号報に記載されているようにTCNQ錯体を含む有機半導体を加熱融解により液化させ、分解に至るまでの間に素子を入れ、急冷固化させるものである。しかしながら、この固体電解コンデンサはTCNQ錯体の電導度が低いこと、電極との接合性に乏しいこと、コストが高いことなどに加え、コンデンサとしての特性において静電容量が小さく誘電損失も大きく、TCNQ錯体の熱的な弱さにより耐熱性に乏しいという欠点を有している。

【0004】このような背景を基に、電導度が良好で、誘電体皮膜との接合性も良好で加えてハンダ耐熱にも適応できる導電性高分子を固体電解質として用いる固体電解コンデンサが出現した。この試みの例としてはたとえば特開昭62-118510号公報などがあるが、これはポリピロール、ポリチオフェン、ポリ(イソチアナフテン)などの π 電子共役系を有する高分子化合物を誘電体酸化皮膜上に直接電解重合を行い、必要に応じて電子供与性化合物たとえばプロトン酸、アルカリ金属イオンなどをドーパ剤としてドーパントして電導度の特性向上を図ったものである。しかしながらこの方法では高分子

化合物を電極上に重合形成させる際に、誘電体酸化皮膜の欠陥部などの特殊な部分しか反応が起こらず、含浸性は極めて悪く、皮膜欠陥部が増大し、修復化成を行っても漏れ電流特性も極めて悪いものとなっていた。

【0005】このような問題点を解決する目的で、特開昭63-173313号公報による方法が開示された。これによれば誘電体酸化皮膜上にまず酸化剤を用いて化学重合による導電性高分子層を形成させ、該ポリマーを介してメインとなる導電性高分子を電解重合を行い固体電解質層を形成させるものである。しかしながら、この方法によれば化学重合によって生成した導電性高分子層を後の電解重合の際の給電部とするため、生産性が著しく劣り、かなりの生産技術力を要するため生産コスト的にも問題がある。又歩留まりも良くない。更に化学重合反応を行うため誘電体酸化皮膜も高分子が酸化される際に、皮膜そのものも該高分子の化学的結合の際、酸化還元反応が起こり酸化皮膜耐圧が大きく低下し、漏れ電流特性が不安定である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は固体電解質としての導電性高分子形成にあたり、歩留まりの良好な電解重合の給電方法を提供し、加えて誘電体酸化皮膜と導電性高分子との化学的な接合の際、皮膜の酸化還元反応による劣化を防ぐことにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記課題を解決するため様々な検討を行った結果、上記課題を解決するための手段を見いだすに至った。本発明の基本となる考え方は、電解重合時での給電が誘電体酸化皮膜を通して行った場合、高分子と皮膜との接合が電気化学的な酸化還元に基づく化学結合によるため、皮膜の劣化が起ることを確認、従って電解重合時には電流依存性から電場依存性にしてやる必要があり、そのためには酸化還元能力の強い酸化物を酸化皮膜表面に付着させ皮膜劣化を防ぐと共に皮膜が高分子の酸化反応により還元された場合ただちに皮膜を酸化させ修復させる事、また金属酸化物そのものも導電性が良好であることが必要である。

【0008】上記の条件を満たすことで金属酸化物を選定したところ過マンガン酸塩が良好であることを見いだした。マンガンは7価、5価、4価、2価と周囲の環境によって極めて速やかに変化し酸化反応を促進させる。しかしながら二酸化マンガンは電導度がある程度あるが導電性高分子よりは劣る。従って電導度を更に良好にさせる必要があり、検討したところ二酸化鉛との混合物が極めて良好な電導度を有することを見いだした。二酸化鉛の生成には酢酸鉛溶液を過マンガン酸塩と反応させると二酸化鉛の生成と同時に二酸化マンガンも生成し所望の混合酸化物の生成ができた。

【0009】即ち、導電性高分子化合物を固体電解質とする固体電解コンデンサの製造方法において、導電性高

分子を化学重合もしくは電解重合によりコンデンサ用陽極電極上に生成させる前処理として、該電極上に二酸化鉛と二酸化マンガンの混合物を生成させることを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法であり、コンデンサ用電極上に二酸化鉛と二酸化マンガンの混合物を生成させる手段として、酢酸鉛と過マンガン酸塩の混合溶液中に該電極を浸漬処理し、化学的な酸化還元反応により生成させることを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法である。

【0010】

【作用】酢酸鉛に過マンガン酸塩を添加すると過マンガン酸の酸化作用により二酸化鉛が生成し、同時に過マンガン酸も還元されて二酸化マンガンが生ずる。この二酸化鉛も二酸化マンガンも水溶液に対する溶解性が乏しいため生成と同時に誘電体酸化皮膜上に速やかに析出される。この二酸化マンガンも二酸化鉛も電解コンデンサの固体電解質として用いることができるものであり、その双方の混合物にすると電導度はそれぞれ単独のものより良好となる。またこの反応時の誘電体酸化皮膜の損傷は反応が酢酸鉛と過マンガン酸との酸化還元反応による双方の析出反応であるため、析出時に誘電体酸化皮膜との酸化還元反応は起こらず皮膜劣化は極めて少ない。これが本発明の大きな効果である。これが従来通りの、たとえば酢酸鉛と過硫酸との反応だと二酸化鉛の析出のみで析出時に誘電体酸化皮膜の一部を還元させてしまい皮膜劣化を誘発し大幅な漏れ電流増大となり特性不安定の大きな要因となっていた。

【0011】更にこの二酸化マンガンと二酸化鉛との混合物を予め生成させてからポリピロールなどの導電性高分子を電解重合により生成させる際に、該酸化物の混合物に給電させるという方法は不要であり、直接コンデンサ陽極電極に給電させる方法を行っても誘電体酸化皮膜の損傷は起こらない。これは二酸化マンガンになりきれなかった過マンガン酸が二酸化マンガンと二酸化鉛の混合物中に残存し、電解重合時に誘電体酸化皮膜の劣化が起こっても皮膜がアノードの電場下におかれているため直ちに皮膜を酸化修復させてしまうからである。

【0012】

【実施例】以下に本発明の具体的実施例について述べる。

（実施例1）厚さ90 μ mの高純度アルミニウム箔（99.99%）を交流により電解エッチングを行い約50倍の表面倍率を有した電極箔を作製し、中性磷酸溶液にて30V化成処理を行い誘電体皮膜を形成させた。次いで100g/lの過マンガン酸カリウム水溶液と300g/lの酢酸鉛水溶液を作製し、双方を混合させて直ちに上記電極箔を浸漬させた。室温にて30分間反応を行い、電極上に二酸化鉛と二酸化マンガンの混合物を析出

させた。次に0.1molのピロールと0.05molのp-トルエンスルホン酸のトリ-*n*-ブチルアンモニウム塩を含むアセトニトリル溶液にて1mA/cm²の電流で約40分間電解重合を行った。その時の給電は上記電極箔の直接給電とした。電解重合が終了した後、コロイダルカーボンを塗布形成し、更に銀ペーストで陰極引き出しリードを取り出し、その後エポキシ樹脂で外装し、固体電解コンデンサを作製した。

【0013】（実施例2）実施例1と同一の処理を行った電極箔を使用し、二酸化鉛と二酸化マンガンの混合物の生成も実施例1と同様に行った。次いで10%ペルオクソ二硫酸ナトリウムと5%のベンゼンスルホン酸を含む水溶液を塗布した。その後窒素とピロールの蒸気からなる雰囲気中に曝しポリピロールの酸化重合を行った。重合が終了した後、コロイダルカーボンを塗布形成し、更に銀ペーストで陰極引き出しリードを取り出し、その後エポキシ樹脂で外装し、固体電解コンデンサを作製した。

【0014】（実施例3）実施例1と同一の処理を行った電極箔を使用し、80g/lの過マンガン酸カリウム水溶液と200g/lの酢酸鉛水溶液を作製し、双方を混合させて直ちに上記電極箔を浸漬させた。室温にて60分間反応を行い、電極上に二酸化鉛と二酸化マンガンの混合物を析出させた。次に0.1molのピロールと0.05molのp-トルエンスルホン酸のトリ-*n*-ブチルアンモニウム塩を含むアセトニトリル溶液にて1mA/cm²の電流で約40分間電解重合を行った。その時の給電は上記電極箔の直接給電とした。電解重合が終了した後、コロイダルカーボンを塗布形成し、更に銀ペーストで陰極引き出しリードを取り出し、その後エポキシ樹脂で外装し、固体電解コンデンサを作製した。

【0015】（比較例）実施例1と同一の処理を行った電極箔を使用し、過硫酸アンモニウム0.04mol/lと0.05mol/lのパラトルエンスルホン酸との水溶液に減圧下で5分間浸漬させ、次いで乾燥させた後ピロール2mol/l含むアセトニトリル溶液に浸漬させ化学酸化重合でポリピロール薄膜を生成させた。次に0.1molのピロールと0.05molのp-トルエンスルホン酸のトリ-*n*-ブチルアンモニウム塩を含むアセトニトリル溶液にて1mA/cm²の電流で約40分間電解重合を行った。その時の給電は上記化学酸化重合したポリピロール薄膜を介して給電した。電解重合が終了した後、コロイダルカーボンを塗布形成し、更に銀ペーストで陰極引き出しリードを取り出し、その後エポキシ樹脂で外装し、固体電解コンデンサを作製した。以上の結果を表1に示した。

【0016】

【表1】

	静電容量 (μF)	D F (%)	漏れ電流 (μA)
実施例 1	33.5	1.6	0.07
実施例 2	33.0	1.5	0.05
実施例 3	34.2	1.4	0.06
比較例	28.9	2.3	3.50

【0017】

【発明の効果】表1に示した通り、本発明により作製した固体電解コンデンサは、漏れ電流特性も大幅に改善され、加えて電極との接合状態も改善され含浸性が良好の

20

ため静電容量が増大し、損失の低下も明かである。又従来の高分子の含浸方法に比べて作業性も大幅に改善されるため歩留まりも良好になり、工業的、実用的価値大なるものがある。